



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 358 A5

⑤① Int. Cl.: C 23 C 4/12
C 23 F 15/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑮① Gesuchsnummer: 1462/84

⑮② Teilgesuch von: 9001/80

⑮② Anmeldungsdatum: 05.12.1980

⑮④ Patent erteilt: 15.03.1985

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1985

⑮⑦ Inhaber:
Castolin S.A., St-Sulpice VD

⑮⑦② Erfinder:
Kvernes, Ingard, Nyccedal (NO)

⑮⑦④ Vertreter:
William Blanc & Cie conseils en propriété
industrielle S.A., Genève

⑮⑤④ Verfahren zur Herstellung einer heissgaskorrosionsbeständigen Schutzschicht auf Metallteilen.

⑮⑦⑤ Es werden durch thermisches Spritzen von einer metallischen Haft- bzw. Zwischenschicht ausgehend mehrere Lagen mit jeweils zunehmendem Anteil an keramischem Werkstoff und in gleichem Masse abnehmendem Anteil an metallischem Werkstoff bis zu einer Gesamtschichtdicke von 0,5-0,8 mm aufgebracht und dabei eine Kühlung des Auftragsbereichs zur Erzielung einer Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 2,5 und 30°C/sec. vorgenommen. Der keramische Werkstoff umfasst mindestens zwei verschiedene Korngrössenbereiche. Es werden in kontrollierter Weise Mikrorisse in der Schicht hervorgerufen, die zum Abbau von Spannungszuständen in der Schicht führen. Dadurch kann eine Schicht relativ grosser Dicke, guter Dichte und Haltbarkeit, sowie sehr guter Korrosionsbeständigkeit bis zu 1200°C erzielt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer heissgaskorrosionsbeständigen Schutzschicht auf Metallteilen durch thermisches Spritzen unter Verwendung eines pulverförmigen keramischen Werkstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufbringen einer metallischen Haft- bzw. Zwischenschicht mehrere aufeinanderfolgende Lagen mit jeweils zunehmendem Anteil an keramischem Werkstoff und in gleichem Masse abnehmendem Anteil an metallischem Werkstoff aufgespritzt werden, bis zuletzt eine rein keramische Deckschicht aufgespritzt wird, wobei die Gesamtschichtdicke zwischen 0,5 und 8,0 mm liegt und während des Spritzens mit keramischem Werkstoff eine Kühlung des Auftragsbereichs zur Erreichung einer Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 2,5 und 30°C/sec. erfolgt, und dass der verwendete keramische Werkstoff mindestens zwei verschiedene Korngrössenbereiche umfasst, wobei die maximale Korngrösse des feineren Kornbereichs wesentlich kleiner als die mittlere Korngrösse des gröberen Kornbereichs ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Werkstoff aus Kalziumsilikat Ca_2SiO_4 und/oder CaSiO_4 besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch aus Pulver mit dem Korngrössenbereich von 1–45 μm und aus Pulver mit dem Korngrössenbereich von 63–150 μm verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Pulver mit dem feineren Kornbereich 0,5–5,0 Gewichtsprozent B_2O_3 oder P_2O_5 beigemischt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Werkstoff aus geschmolzenem Spinell $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ besteht, wobei der MgO -Anteil 15–30 Gewichtsprozent beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Werkstoff aus Aluminiumsilikat und/oder Magnesiumsilikat besteht.
7. Heissgaskorrosionsbeständige, durch thermisches Spritzen erzeugte Schutzschicht auf Metallteilen, die aus metallischem und keramischem Werkstoff besteht, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus mehreren übereinander aufgespritzten Lagen besteht, die von innen nach aussen jeweils einen abnehmenden metallischen Anteil und einen in gleichem Masse zunehmenden keramischen Anteil aufweisen, wobei die äusserste Lage rein keramisch ist, und dass sie Mikrorisse aufweist, deren Länge jeweils höchstens zwei Drittel der grössten Abmessung des abgelagerten Spritzteilchens beträgt, in dem der Riss auftritt.

Die vorliegende Erfindung hat ein Verfahren zur Herstellung einer heissgaskorrosionsbeständigen, durch thermisches Spritzen erzeugten Schutzschicht auf Metallteilen zum Gegenstand, wie es in Patentanspruch 1 angegeben ist, sowie eine solche Schicht, wie sie in Patentanspruch 7 beschrieben ist. Die Ansprüche 2 bis 6 betreffen bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens.

Dieselmotoren und Gasturbinen, die mit Schweröl arbeiten, sind hohen Belastungen durch Heissgaskorrosion ausgesetzt. Bei den hohen Verbrennungstemperaturen, die beispielsweise bei Schiffsdieselmotoren auftreten bzw. angestrebt werden, entsteht eine besonders starke Korrosionsbelastung, infolge der Verunreinigungen des Schweröls, die beispielsweise zur Bildung von Schwefel- und Alkaliverbindungen sowie von Vanadiumpentoxyd führen. Die verschiedenen korrosionsbelasteten Teile, wie Abgasventile, Kolben, Brennkammern, Einspritzdüsen, Turbinenschaufeln, verur-

sachen hohe Austausch- bzw. Reparaturkosten, die durch die bisher bekannten Verfahren der Schutzbeschichtung nicht in nennenswerter Weise gesenkt werden konnten. Insbesondere gelang es nicht, eine ausreichende Schichtdicke bei thermisch gespritzten Schichten aus keramischen Werkstoffen zu erzielen, ohne die Standzeit herabsetzende Makrorisse in Kauf nehmen zu müssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, insbesondere die Lebensdauer der erwähnten heissgaskorrosionsbelasteten Teile zu verlängern und im weiteren ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht aus keramischen Werkstoffen zu schaffen, mit dem Schichtdicken von mehr als 0,5 mm und eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen bis zu 1200°C erzielt werden können.

Bei dem Verfahren gemäss der Erfindung werden, wie nachstehend beschrieben, durch verfahrenstechnische Massnahmen sowie durch die Art der verwendeten Werkstoffe, in kontrollierter Weise Mikrorisse in der hergestellten Schicht hervorgerufen, durch welche die Spannungszustände in der Schicht abgebaut werden und somit keine die Dichte und Haltbarkeit der Schicht beeinträchtigenden grösseren Risse auftreten.

Die Mikrorisse werden insbesondere durch eine starke, schockartige Abkühlung während des Spritzvorgangs hervorgerufen, wobei entweder durch das erfindungsgemässe Vorhandensein von nichtstabilisierten Phasen in der Auftragung oder durch das gleichmässige Nebeneinanderbestehen von grösseren und kleineren lamellenförmigen Ablagerungen aufgrund der gewählten Kornverteilung im keramischen Spritzwerkstoff eine Lokalisierung und Kontrolle der Grösse der Rissbildung erfolgt. Zudem werden die Spannungen zwischen dem Grundmaterial bzw. einer metallischen Zwischenschicht und der keramischen Deckschicht durch einen abgestuften Aufbau der Schutzschicht abgebaut. Als Haft- oder Zwischenschicht werden Ni-Cr-Al-Y-, Co-Cr-Al-Y, Ni-Al-Ni-Cr-Al- oder Ni-Cr-Legierungen verwendet, bei Korrosionsangriff durch Vanadiumpentoxyd ferner vorzugsweise eine Cr-Zwischenschicht als Diffusionsbarriere.

Einige Beispiele sind nachstehend ausführlicher beschrieben.

Beispiel 1

Die Einspritzdüsen eines langsamlaufenden Dieselmotors wiesen schon nach relativ kurzer Laufzeit einen Korrosionsangriff durch Heissgaskorrosion auf. Aufgrund von Versuchen wurde an dieser Stelle als beste Schutzschicht eine 2,0 mm dicke Schicht aus 97,5% $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2,5\% \text{B}_2\text{O}_3$, die wie nachstehend aufgebracht wird, gefunden.

Die Vorbereitung der zu beschichtenden Oberfläche erfolgte durch mechanische Bearbeitung und nachträgliches Strahlen mit Korund. Zur Beschichtung wurde das autogene Flammgespritzverfahren verwendet. Die Einspritzdüsen und entsprechende Kontrollproben wurden mit einer metallischen Haftschiicht aus Ni-Al-Pulver versehen, deren Dicke 0,15 mm betrug. Anschliessend wurde über eine zusätzliche Pulverfördereinrichtung ein Gemisch von 20% Ca_2SiO_4 im Korngrössenbereich von 5–45 μm , 77,5% Ca_2SiO_4 im Korngrössenbereich von 63–150 μm und 2,5% B_2O_3 in einem Korngrössenbereich von 5–45 μm zugeführt.

Mit Hilfe der beiden verschiedenen Pulverfördereinrichtungen wurde die Pulverzufuhr so geregelt, dass ein von Lage zu Lage abgestufter Übergang zwischen der metallischen Komponente entsprechend der Haftschiicht und der keramischen Komponente aus dem genannten Gemisch erzielt wurde.

Zur Ausbildung der gewünschten Mikrorisse und gleichzeitigem Abbau der inneren Spannungen in den äusseren Lagen der Deckschicht, wurde mit steigendem Ca_2SiO_4 -

Anteil die Kühlung mit Hilfe von ringförmig angeordneten Kühldüsen so gesteigert, dass beim Erreichen der äusseren rein keramischen Deckschicht eine Abkühlgeschwindigkeit von 10°C/sec an der Oberfläche der Spritzschicht erreicht wurde.

Nach der Beschichtung wurde an der mitgespritzten Probe ein Mikroschliff hergestellt und dieser auf Mikrorissbildung untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass in den aufgebrachtten Ca_2SiO_4 -Teilchen des niedrigeren Kornbereichs Mikrorisse vorhanden waren, die zwischen 1/3 bis 1/4 der Grösse dieser aufgetragten Teilchen lag.

Im Einsatz bestätigte die wesentlich höhere Standzeit der so beschichteten Einspritzdüsen die Wirksamkeit der vorgenommenen Beschichtung.

Beispiel 2

In Brennkammern von Schiffsdieselmotoren treten durch die Verwendung von mit 0,2% Schwefel und 30 ppm Vanadium verunreinigten Schwerölen bei der Verbrennung starke Korrosionsangriffe durch Heissgaskorrosion auf, die frühzeitige Reparaturen notwendig machen.

Um diesen Heissgaskorrosionsangriff zu vermindern, wurde die Brennkammer mit einer Schutzbeschichtung aus Kalziumdisilikat, das mit 3,0% Phosphorpentoxid stabilisiert war, versehen. Als Haftschrift wurde eine Ni-Cr-Legierung aus 80% Ni und 20% Cr aufgebracht.

Die Beschichtung wurde durch autogenes Flammsspritzen in einer Anlage mit zwei externen Pulverfördereinrichtungen durchgeführt. Der Ablauf des Beschichtungsvorgangs war folgender:

Die zu beschichtende Oberfläche wurde durch Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff entfettet und anschliessend getrocknet. Danach wurde die Oberfläche durch Strahlen mit Siliziumkarbid mit einer Korngrösse von 0,5–1,0 mm gereinigt und aufgeraut.

Nach der Vorbereitung wurde das Brennkammerteil auf 150°C vorgewärmt und die metallische Haftschrift aus einer ersten Pulverfördereinrichtung aufgespritzt. Die Schichtstärke betrug 0,2 mm.

In die zweite Pulverfördereinrichtung wurde ein Gemisch von 30% Ca_2SiO_4 mit einer Korngrösse von 5–37 µm, 67% Ca_2SiO_4 mit einer Korngrösse von 53–95 µm und 3,0% P_2O_5 eingefüllt. Nach dem Auftragen der 0,2 mm-Haftschrift wurde die Einstellung der zwei Pulverfördereinrichtungen so verändert, dass eine Abstufung des Anteils vom metallischen zum keramischen Pulver pro Lage in den Verhältnissen von 80/20, 60/40, 40/60, 20/80% auftrat. Danach wurde eine Lage aus 100% Keramik aufgespritzt. Die Gesamtschichtstärke betrug 2,5 mm.

Während der Herstellung des erwähnten abgestuften Übergangs wurde die Oberfläche der Schicht über mehrere auf die Oberfläche gerichtete Düsen mit CO_2 gekühlt und zwar derart, dass beim Erreichen der keramischen Deckschicht (100% Keramik) eine Abkühlgeschwindigkeit von 5°C/sec in der Oberfläche der Schicht erzielt wurde.

An einer mitgespritzten Probe wurde anschliessend eine mikroskopische Untersuchung durchgeführt und dabei festgestellt, dass die spannungsabbauende Mikrorissbildung 1/3 der Grösse der abgelagerten Teilchen des niedrigeren Korngrössenbereichs (5–37 µm) aufwies.

Bei der Kontrolle der Brennkammer nach einer Laufzeit von 1000 Stunden konnte nur ein sehr schwacher, beginnender Korrosionsangriff festgestellt werden.

Beispiel 3

Turbinenschaufeln für eine Heissgasturbine, die mit Schweröl mit einer Verunreinigung von 0,3% Schwefel betrieben wird, sollten mit einer Schutzbeschichtung gegen die Korrosion der heissen Verbrennungsgase versehen werden.

Bei Vorversuchen wurde festgestellt, dass für die Beschichtung dieser Schaufeln ein Pulvergemisch aus 80% Al_2O_3 und 20% nichtstabilisiertem ZrO_2 besonders geeignet ist. Ein wichtiger Faktor bei diesem Pulver ist die homogene Verteilung des ZrO_2 in der Al_2O_3 -Matrixkomponente. Die Korngrösse des Aluminiumoxydanteils war 20–75 µm und die des Zirkonoxids 5–37 µm.

Die Beschichtung wurde nach dem Plasmaspritzverfahren unter Verwendung von zwei Pulverfördereinrichtungen durchgeführt, wobei die eine Pulverfördereinrichtung das Material der Haftschrift (Ni-Cr-Al-Y) und die andere das der Deckschicht ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$) fördert. Der Beschichtungsvorgang war folgender:

Die Vorbereitung der Turbinenschaufeln erfolgte durch Strahlen mit Korund der Korngrösse 0,25–0,50 mm. Nach dem Strahlen wurde ein Ni-Cr-Al-Y-Pulver mit einem Argon/Wasserstoff-Plasma, bei dem die elektrische Leistung 48 kW betrug, ohne Kühlung aufgespritzt. Nach dem Aufspritzen dieses metallischen Haftgrundes in einer Schichtstärke von 0,1 mm wurde der Übergang zur keramischen Deckschicht wie in Beispiel 2 hergestellt. Die Plasmagase und die elektrische Leistung entsprachen dem Spritzen der metallischen Haftschrift. Durch um den Plasmabrenner herum angeordnete Kühldüsen wurde an der Oberfläche eine Abkühlgeschwindigkeit von 6°C/sec eingehalten, um die bei der Auftragung entstehenden inneren Spannungen abzubauen. Die Schichtstärke der Gesamtschicht betrug 0,8 mm.

Nach dem Aufspritzen wurden die mit den Turbinenschaufeln gespritzten Testproben auf die Ausbildung von Mikrorissen untersucht und dabei festgestellt, dass die Länge der Mikrorisse in den eingelagerten ZrO_2 -Teilchen der Hälfte des Teilchendurchmessers entsprach und dass das ZrO_2 homogen verteilt war. Die Untersuchung erfolgte wieder durch das bekannte Kathodenlumineszenzverfahren.

Bei der Kontrolle nach dem Einsatz der Turbinenschaufeln in der Heissgasturbine konnte eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu den nicht beschichteten Schaufeln festgestellt werden.

